

DERWENT-ACC-NO: 1985-266450

DERWENT-WEEK: 198543

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Ink compsn. for detecting pH - prepd. by dissolving or
dispersing pH indicator, quat. ammonium or amine salt,
binder and water-absorbing powder in solvent

PATENT-ASSIGNEE: DAINIPPON PRINTING CO LTD[NIPQ]

PRIORITY-DATA: 1984JP-0033786 (February 24, 1984)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 60178362 A	September 12, 1985	N/A	005	N/A
JP 94023764 B2	March 30, 1994	N/A	004	G01N 033/84

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 60178362A	N/A	1984JP-0033786	February 24, 1984
JP 94023764B2	N/A	1984JP-0033786	February 24, 1984
JP 94023764B2	Based on	JP 60178362	N/A

INT-CL (IPC): G01N031/22, G01N033/52 , G01N033/84

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 60178362A

BASIC-ABSTRACT:

Ink compsn. is prepd. by dissolving or dispersing a reagent compsn. consisting of pH indicator, quat. ammonium salt or amine salt, binder and water-absorptive powder in a solvent. Testing material for detecting pH has a pH detecting region formed by coating the ink compsn. on a carrier.

Binder is pref. water-soluble high polymer having colour developing effect (e.g. hydroxyethyl cellulose or PVP or water-insoluble high polymer having film-forming property (e.g. urethane or polyvinylbutyral resin).

ADVANTAGE - Colouring is rapid, and the colour tone is clear and does not fade. Dissolution of indicator into a sample liq. is minimal because the pH detecting region is water resistant. As the pH detecting region can be formed by direct coating method, esp. printing method, on a carrier, the testing material can be mass-produced by simplified process.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: INK COMPOSITION DETECT PH PREPARATION DISSOLVE DISPERSE PH
INDICATE QUATERNARY AMMONIUM AMINE SALT BIND WATER ABSORB
POWDER
SOLVENT

DERWENT-CLASS: A89 J04 S03

CPI-CODES: A12-L04; J04-C;

EPI-CODES: S03-E09E; S03-E14F;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 3003 0231 0906 1294 3200 1992 2318 2503 2507 2513 2575 2589 2682
2706 2723 2725 2726 2798 2815 2820

Multipunch Codes: 014 04- 101 13- 150 231 232 233 240 252 316 332 397 398 435
440 442 443 477 516 518 532 537 54& 609 643 657 664 665 668 688 726

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1985-115319

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1985-198967

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-178362

⑬ Int.Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)9月12日

G 01 N 33/84
31/22
33/48
33/52

1 2 3

8305-2G
7621-2G
E-8305-2G
8305-2G

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 pH測定用インキ組成物およびそれを用いて形成された検査体

⑯ 特 願 昭59-33786

⑰ 出 願 昭59(1984)2月24日

⑱ 発 明 者 宮 崎 健 東京都新宿区若宮町37 中根荘

⑲ 発 明 者 尾 本 貢 一 川崎市麻生区下麻生861-2

⑳ 出 願 人 大日本印刷株式会社 東京都新宿区市谷加賀町1丁目12番地

㉑ 代 理 人 弁理士 猪 股 清 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

pH測定用インキ組成物およびそれを用いて形成された検査体

2. 特許請求の範囲

1. pH指示薬、4級アンモニウム塩またはアミン塩、結合剤および吸水性粉末からなる試薬組成物が、溶媒中に溶解あるいは分散されてなることを特徴とするpH測定用インキ組成物。

2. 結合剤が、顕色効果を有する水溶性高分子化合物と、皮膜形成能を有する水不溶性高分子化合物とからなる特許請求の範囲第1項に記載のインキ組成物。

3. 顕色効果を有する水溶性高分子化合物が、ヒドロキシエチルセルロースまたはポリビニルピロリドンである特許請求の範囲第2項に記載のインキ組成物。

4. 皮膜形成能を有する水不溶性高分子化合物

が、ウレタン樹脂またはポリビニルブチラール樹脂である特許請求の範囲第2項に記載のインキ組成物。

5. pH指示薬、4級アンモニウム塩またはアミン塩、結合剤および吸水性粉末からなる試薬組成物が溶媒中に溶解あるいは分散されてなるpH測定用インキ組成物を、支持体上に塗布してなるpH測定用領域を有することを特徴とするpH測定用検出体。

6. 結合剤が、顕色効果を有する水溶性高分子化合物と、皮膜形成能を有する水不溶性高分子化合物とからなる特許請求の範囲第5項に記載の検出体。

7. 顕色効果を有する水溶性高分子化合物が、ヒドロキシエチルセルロースまたはポリビニルピロリドンである特許請求の範囲第6項に記載の検出体。

8. 皮膜形成能を有する水不溶性高分子化合物が、ウレタン樹脂またはポリビニルブチラール樹脂である特許請求の範囲第6項に記載の検出体。

3. 発明の詳細な説明

発明の技術分野

本発明は、溶液とくに尿、血液、リンパ液などの体液の pH を測定するための検査体を形成するのに適したインキ組成物ならびにそれを用いて形成された検査体に関する。

発明の技術的背景ならびにその問題点

溶液の pH を迅速簡単かつ正確に知ることは、多くの化学環境のもとで求められている。また溶液とくに尿などの体液の pH を知ることは、体液中に蛋白質が存在するか否かを正確に知ることの助けとなるほか、腎盂炎、膀胱炎などを引き起こす細菌尿の可能性を確認することの助けとなる。

従来溶液の pH は、複数の pH 指示薬を含む水溶液をろ紙などの吸水性支持体に含浸して製造された pH 試験紙が広く用いられてきた。たとえば特公昭38-24200号公報には、pH 指示薬組成物を含む溶液に吸収性担持体を含浸してなる pH 試験片が提案されている。ところがこの試験

片は、製造工程が多く工程管理上不利で製造コストも高くなっていた。そこで製造工程が簡素化でき大量生産に適した pH 試験片も提案されている。たとえば、特公昭44-25953号公報には、複数の pH 指示薬と吸着性粉末を支持体上に貼着してなる pH 試験片が提案されており、また実開昭57-79767号公報には、pH 指示薬を含む pH 測定用インキ組成物を支持体上に印刷して設けた pH 測定領域を有する pH 試験片も提案されている。しかしながら、このような pH 試験片では、以下のような問題点があった。

(a) 試験片を被検液に浸漬した後、これを乾燥すると一旦発色された色の退色現象が顕著に認められる。

(b) 試験片を被検液に浸漬した際に、指示薬が被検液中に溶出することがあり、鮮明な呈色が得にくくなることがある。

(c) 試験片を被検液に浸漬した際に、呈色に時間がかかる。

本発明者らは、上記問題点を解決するため研究

した結果、複数の pH 指示薬、4級アンモニウムまたはアミン塩、結合剤、吸水性粉末および溶媒からなる pH 測定用インキ組成物を用いて、これを支持体上に塗布することによって、一挙に上記問題点が解決されることを見出した。

発明の目的ならびにその概要

本発明は従来技術に伴う欠点を解決しようとするものであって、以下のような目的を有している。

(a) 優れた感度および指示性能を有する pH 検査体ならびにそのためのインキ組成物を提供すること。

(b) 一旦得られた色の乾燥後における退色あまり認められない pH 検査体ならびにそのためのインキ組成物を提供すること。

本発明に係る pH 測定用インキ組成物は、pH 指示薬、4級アンモニウム塩またはアミン塩、結合剤および吸水性粉末からなる試薬組成物が、溶媒好ましくは非水溶媒中に溶解あるいは分散されて形成されている。また本発明に係る pH 検査体

は、上記組成の pH 測定用インキ組成物を支持体上に塗布してなる pH 測定領域を有している。

発明の具体的説明

以下に、まず、本発明に係る pH 検査体を形成するに際して用いられる pH 測定用インキ組成物について具体的に説明する。

イ) 原理

pH によって色調が変わる指示薬を好ましくは複数種組合わせて、被検液の pH を指示薬の色調を判別することによって測定する。

ロ) pH 指示薬

被検液の水素イオン濃度に応じて色調の変化する指示薬であればどのような指示薬も使用できる。また複数種の指示薬を適当に選択または組合せることによって、広い範囲の pH 領域を測定することもできる。たとえば、pH 指示薬としてメチルレッドとプロモチモールブルーとを組合わせて用いれば、pH 5~9 の範囲で良好な pH の判定が可能である。

pH 指示薬は、インキ組成物の固形分に対して

0.01~0.8重量%の量で存在することが好ましい。

ハ) 4級アンモニウム塩またはアミン塩

試薬組成物中に4級アンモニウム塩を適量配合することによって、一旦発色された色の経時的な退色現象が大きく抑制され、かつ鮮明な色が得られる。

4級アンモニウム塩としては、アルキルトリメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、サバミン型アンモニウム塩などが用いられる。これらのうち、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩が特に好ましい。

なお4級アンモニウム塩の代わりに、陽イオン型界面活性剤として知られている第1級アミン塩、第2級アミン塩および第3級アミン塩あるいはポリエチレングリコールも使用できる。

これらの4級アンモニウム塩またはアミン塩は、インキ組成物の固形分に対して0.05~1重量%の量で存在することが好ましい。

ニ) 結合剤

結合剤は、上記試薬類および吸水性粉末を、支

持体上に形成可能とするために用いられ、被検液中の成分およびpHなどに影響を及ぼさず、しかも試薬類の溶出を防止しかつ呈色反応を妨げないものであることが要求される。

このような要件を満たすpH測定用インキ組成物に適した結合剤は、pH指示薬の発色を全く妨げずしかも発色して得られた色を安定化するという顕色効果を有する水溶性高分子化合物と、pH指示薬の発色を妨げずしかも試薬類の被検液中への溶出を防止するという効果を有する皮膜形成能を有する水不溶性高分子化合物とが組合わされて形成されていることが好ましい。

上記の水溶性高分子化合物としては、(I)かんしよデンプン、ばれいしょデンプン、こんにゃく粉、ふのり、寒天、アルギン酸ナトリウム、トロロアオイ、トンガロゴム、アラビアゴム、デキストラシ、レバン、ニカワ、ゼラチン、カゼイン、コラーゲンなどの天然親水性高分子化合物、(II)メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセ

ルロースなどのセルロース誘導体、カルボキシメチルデンプン、ジアルデヒドデンプン誘導体などの半合成親水性高分子化合物および(III)ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドンまたはこれらの共重合体、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリエチレンオキシドなどの合成高分子化合物などが挙げられる。これらの化合物のうち、特にヒドロキエチルセルロースなどのセルロース誘導体およびポリビニルピロリドンなどの合成高分子化合物が好ましい。

一方上記の皮膜形成を有する水不溶性高分子化合物としては(I)ニトロセルロース、酢酸セルロース、エチルセルロース、酢酪酸セルロースなどのセルロース樹脂、(II)ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニル共重合体樹脂、ポリビニルブチラール、ポリ酢酸ビニルエマルジョン、酢酸ビニルコポリマー(酢酸ビニル-アクリル酸エステルなど)エマルジョン、アクリル酸エステル共重合体エマルジョン、塩化ビニリ

デン共重合体エマルジョン、エポキシ樹脂エマルジョン、合成ゴムラテックスなどが挙げられる。このうち、ウレタン樹脂およびポリビニルブチラール、pH指示薬の呈色反応に悪影響を及ぼさないため好ましい。

結合剤は、インキ組成物の固形分に対して2~18重量%の量で存在することが好ましい。

ホ) 吸水性粉末は、試薬組成物中に配合されることによって、被検液とpH指示薬との接触を促進し、該指示薬の呈色反応を促進する働きを有する。

このような吸水性粉末としては、水と接触した場合に、極端な酸性あるいはアルカリ性を示すものは好ましくなく、しかも白色度の高いものが好ましい。具体的には、カオリン、合成シリカ、ガラス、セルロースブロック、微結晶セルロース、イオン交換セルロース、イオン交換樹脂、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウムなどが用いられる。

吸水性粉末は、インキ組成物の固形分に対して

30～70重量%の量で存在することが好ましい。

へ) 溶媒

溶媒は、上記試薬類時に結合剤を均一かつ安定に溶解あるいは分散せしめるものが好ましい。この条件を満たす溶媒としては、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、エステル類、アルコール類などの非水溶媒または水あるいはこれらの混合物が用いられる。

しかしながら、pH測定用インキ組成物を支持体上に塗布した後の乾燥工程を低温でしかも短時間で行なうという点で非水溶媒を用いることが好ましい。非水溶媒を用いた場合には、残留水分に起因する試薬組成物の変質劣化を防止できるという効果もある。

ト) その他の成分

場合によっては、上記各成分のほか、少量の湿潤剤たとえば非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、両性イオン界面活性剤ポリエチレングリコール類などを、pH測定用試薬組成物中に配合することもできる。この

支持体は、試薬組成物と反応せずしかも試薬の呈色を阻害しないものであることが好ましく、具体的には、たとえば紙、合成紙、不織布または合成樹脂フィルムあるいは紙と合成樹脂フィルムとの積層体などが用いられる。

このような支持体上にpH測定領域が設けられた本発明に係るpH検査体は、スティック状、ロール状、テープ状などの形態に形成されていてもよい。あるいは支持体自体が被検液を採取しうるような形態たとえばコップ状、試験管状、皿状、トレイ状、スポイト状に形成され、その支持体上にpH測定領域を設けて、本発明に係るpH検査体としてもよい。

発明の効果

本発明に係るpH検査体は、4級アンモニウム塩またはアミン塩ならびに特定の結合剤を含有するpH測定用インキ組成物を用いて形成されているので、以下のような効果がある。

a) 被検液中に浸漬し呈色させた後に、発色した色の経時的な退色が少ない。

湿潤剤は、各試薬の分散に役立ち、均一な試薬層の形成を促進し、水ぬれ性を向上させることができる。湿潤剤は試薬組成物の固形分に対して、0.2～5重量%の量で存在することが好ましい。

また指示薬の呈色色調をさらに見やすくするために、たとえばオイルイエローなどの背景色素を添加してもよい。

上記のようなpH測定用インキ組成物は、支持体上に塗布されてpH測定領域が形成され、本発明に係る検査体が得られる。塗布技術としては、印刷法、コーティング法(たとえばロールコーティング、スプレーコーティング、ベタコーティング)などが用いられる。本発明においては、インキ組成物の塗布量が比較的多くかつ塗布量が一様であることが好ましいため、シルクスクリーン印刷法、凹版印刷法、グラビア印刷法などによって、インキ組成物を支持体上に設けることが好ましい。塗布量は、インキ組成物の種類に応じて変化するが、一般に2～150g/m²(乾燥時)であることが好ましい。

b) pH測定用領域がある程度耐水性を有しており、指示薬の被検液中への溶失が少ない。

c) 呈色が迅速でかつ得られる色調が鮮明である。

d) 支持体上に直接塗布好ましくは印刷法によりpH測定用領域が形成できるため、大量生産に有利で工程も短縮できる。

実施例1

下記組成のpH測定用インキ組成物を調製した。

メチルレッドナトリウム塩	0.01	重量部
プロモメチールブルー	0.13	
ヒドロキシエチルセルロース (G. A. F社製 K-90)	4	
ビニルブチラール樹脂 (大日本インキ製、バンデックスT-5670)	0.5	
アルキルベンジルジメチル アンモニウムクロリド (花王石けん製、サニゾール)	0.14	
微結晶セルロース (旭化成、アビスルSF)	36	
エチルセロソルブ	60	

以上の組成物を十分にホモミキサーで微細分散させた後、スクリーン印刷法により、厚み $250\mu\text{m}$ の白色ポリスチレンシート上に一辺が 5mm の四角形となるように印刷した。用いたスクリーン版は 100メツネ 、レジストおよびスクリーン秒の厚みの合計は $130\mu\text{m}$ であった。

得られた印刷物を 65°C で30分乾燥後、スティック状に断裁して pH 測定用検査体を得た。

これらのスティックを、既知の pH 溶液で試験した。各種水素イオン濃度で認められた着色は次のようであった。

pH 5	橙 色
pH 6	黄 色
pH 7	黄緑色
pH 8	緑 色
pH 9	青 色

呈色は、均一かつ鮮明であり、pH 5~9 の範囲で容易に判別できるものであった。また、色素などの被検体液中の溶出は認められず、浸漬後、室内で20分開放後しても色調は変わらず、長時間開放して試験層が乾燥しても pH 5 以外は殆んど同

じ色調を維持していた。

また、検査される尿のような溶液でも正確に pH を測定できる。またこの検査体を長期保存（1年6ヶ月）しても呈色性能に変化はなく、安定であった。

また、上記の pH 測定用インキ組成物は、安定で、調製後1ヶ月経過後でも、再分散させるだけで印刷可能で、得られた検査体は同様に良好な性能を有していた。

実施例 2

実施例1の pH 測定用インキ組成物において、ヒドロキシエチルセルロースをポリビニルピロリドン（GAF社製 K-90）に、そしてポリビニルブチラール樹脂をウレタン樹脂（大日本インキ製、バンデックス・T-5670）に代えた以外は実施例1と同様にして pH 測定用検査体を製造した。

得られた pH 測定用検査体は pH 5~9 の範囲で実施例1と同様、鮮明でかつ安定な呈色を示した。

<比較例1>（四級アンモニウム塩の効果）

実施例1の pH 測定用インキ組成物において、サニゾールを配合しない以外は実施例1と同様にして検査体を製造した。

この検査体を被検溶液に浸漬後、発色した色の経時変化はつぎのようになった。

pH	浸漬直後	浸漬後20分経過時
5	橙 色	橙 色
6	橙黄色	橙 色
7	黄緑色	黄 色
8	緑 色	黄 色
9	青 色	黄 色

呈色後試験層が乾いていくにしたがって特にアルカリ性領域での退色が著しかった。

<比較例2>（水溶性高分子化合物結合剤の効果）

下記組成の pH 測定用インキ組成物を実施例1と同様にして調製した後支持体上に印刷して、pH 測定用検査体を製造した。

メチルレッドナトリウム塩	0.07重量部
プロモチモールブルー	0.30
エチルセルロース （ハーキュレス製 N-50）	5
微結晶セルロース （旭化成、アビスル SF）	36
o-ブチルアルコール	9
トルエン	50

得られた検査体を、被検体液中に浸漬した後発色するまでに要した時間は約1分であり、しかも4~5分で退色現象が認められた。

出願人代理人 猪 股 清